

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(A utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction)

2.074.648

②1 N° d'enregistrement national
(A utiliser pour les paiements d'annuités
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

70.01202

⑬ **DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

1^{re} PUBLICATION

②2 Date de dépôt..... 14 janvier 1970, à 14 h 57 mn.

④1 Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 40 du 8-10-1971.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl.).. **C 04 b 35/00.**

⑦1 Déposant : Société dite : RION KABUSHIKI KAISHA. Société par Actions, résidant au
Japon.

Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4 Mandataire : Jean Casanova, Ingénieur-Conseil.

⑤4 Compositions céramiques piézo-électriques.

⑦2 Invention de :

③3 ③2 ③1 Priorité conventionnelle :

La présente invention concerne des perfectionnements apportés aux compositions céramiques piézo-électriques qui sont utilisées comme transducteurs électromécaniques.

On connaît déjà une grande variété de compositions
5 céramiques piézo-électriques. Comme exemples de telles compositions à un seul composant on peut citer le titanate de baryum (BaTiO_3) et le métaniobate de potassium (KNO_3) qui ont la structure de la pérovskite, le métaniobate de lithium (LiNbO_3) qui a la structure de l'ilménite, le métaniobate de
10 plomb (PbNbO_3) ayant la structure du bronze de tungstène, etc... Comme exemple de systèmes binaires on peut citer le zirconate-titanate de plomb formé de PbZrO_3 et de PbTiO_3 en solution solide et qui a la structure de la pérovskite (voir le brevet
EUA N° 2 708 244). On a amélioré le couplage électromécanique
15 du zirconate-titanate de plomb en remplaçant partiellement le plomb par du strontium, du calcium ou du baryum bivalents, éléments qui ont un rayon ionique sensiblement égal à celui du plomb (voir le brevet EUA N° 2 906 710). Récemment on a proposé des compositions céramiques piézo-électriques qui sont formées
20 d'un système ternaire comprenant le zirconate-titanate de plomb mentionné ci-dessus auquel on ajoute $\text{Pb}(\text{Nb}_{2/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_3$ ou $\text{Pb}(\text{Nb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3})\text{O}_3$ et qui ont la structure de la pérovskite. De plus, le système quaternaire que constitue le zirconate-titanate de plomb et de baryum $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{BaZrO}_3 - \text{BaTiO}_3$
25 a été décrit par T. Ikeda dans un article intitulé "Studied ou (Ba-Pb)(Ti-Zr) O_3 system", Journal of Physical Society of Japan, Vol. 14, page 168 (1959) et également dans le brevet japonais N° 288 202. Ce zirconate-titanate de plomb et de baryum est le premier système quaternaire connu de composition céramique
30 piézo-électrique. Les systèmes quaternaires connus de compositions céramiques piézo-électrique sont formés essentiellement de quatre composants ayant des structures installographiques identiques.

La présente invention concerne des compositions
35 céramiques piézo-électriques formées de PbTiO_3 , PbZrO_3 , AO et M_2O_5 , A étant un élément bivalent choisi parmi Pb, Ca, Sr, Ba, Cd, M étant un élément pentavalent choisi parmi Nb, Ta, Sb et Bi et O, dans AO et M_2O_5 , représentant l'oxygène. Ces compositions comprennent de 30 à 60 % en moles de PbTiO_3 , de 40 à 70 % en
40 moles de PbZrO_3 et de 1 à 30 % en moles de AO et de 1 à 15 % en

moles de M_2O_5 par rapport au nombre total de moles de $PbTiO_3$ et $PbZrO_3$. Leur forme spécifique est un système ternaire comprenant, en pourcentages molaires, de 30 à 60 % de $PbTiO_3$, de 25 à 65 % de $PbZrO_3$ et de 1 à 30 % de $A_mMO_{2,5+m}$, m étant égal à 0,25, 0,50, 0,75, 1,00, 1,25 ou 1,50.

L'invention a pour objet des compositions céramiques piézo-électriques nouvelles, formées d'un système quaternaire qui comprend du zirconate et du titanate de plomb ($PbZrO_3$ - $PbTiO_3$) comme composants principaux et deux oxydes dont la structure cristalline est différente de celle des composants principaux. Ces compositions ont des caractéristiques physiques, à savoir le coefficient de couplage électromécanique et la constante diélectrique, supérieures à celles des compositions connues.

L'invention comprend aussi de nouvelles compositions céramiques piézo-électriques formées d'un système ternaire qui comprend du zirconate et du titanate de plomb ($PbZrO_3$ - $PbTiO_3$) comme composants principaux et un troisième composant formé des deux oxydes en proportions particulières comme cela a été décrit ci-dessus et dont la structure cristalline est différente de celle du zirconate-titanate de plomb.

Les compositions céramiques piézo-électriques quaternaires selon la présente invention comprennent de 30 à 60 % de titanate de plomb ($PbTiO_3$), de 40 à 70 % de zirconate de plomb ($PbZrO_3$), un oxyde d'au moins un élément choisi parmi le plomb (Pb), le calcium (Ca), le strontium (Sr), le baryum (Ba) et le cadmium (Cd) et un pentoxyde d'au moins un élément choisi parmi le niobium (Nb), le tantale (Ta), l'antimoine (Sb) et le bismuth (Bi), sous forme de solution solide; l'oxyde et le pentoxyde représentant respectivement de 1 à 30 % et de 1 à 15 % du nombre total de moles de titanate et de zirconate de plomb.

Si l'oxyde et le pentoxyde sont combinés l'un à l'autre dans un rapport molaire particulier déterminé, on peut considérer qu'ils forment un composant unique de formule $A_mMO_{2,5+m}$ dans laquelle m est égal à 0,25, 0,50, 0,75, 1,00, 1,25 ou 1,50. La composition ternaire selon l'invention est formée par suite de 30 à 60 % en moles de titanate de plomb ($PbTiO_3$) de 25 à 65 % en moles de zirconate de plomb ($PbZrO_3$)

et de 1 à 30 % en moles d'un composé de formule $A_m MO_{2,5+m}$ dans laquelle A, M et m ont la même signification que ci-dessus.

Le titane (Ti) et/ou le zirconium (Zr) peut être partiellement remplacé par de l'étain (Sn).

5 La présente invention sera mieux expliquée par la description détaillée suivante ainsi que par le dessin annexé.

La figure 1 est un graphique représentant certaines caractéristiques physiques en fonction de la proportion d'un des composants d'une composition quaternaire selon
10 l'invention.

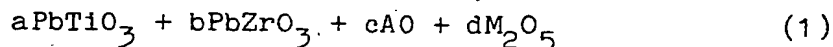
La figure 2 est un graphique représentant le rapport entre l'un des composants principaux et le même composant que celui marqué à la figure 1, pour une composition quaternaire conforme à l'invention qui donne un coefficient
15 de couplage (de conversion) maximum dans un plan (appelé dans la suite coefficient de couplage planaire).

La figure 3 est un diagramme triangulaire de composition des matières utilisées dans la présente invention.

Les transducteurs électromécaniques dans lesquels
20 on utilise des compositions céramiques piézo-électriques sont bien connus, ainsi que leur construction et leur mode de fonctionnement et ne font pas partie de l'invention. Aussi il n'est pas nécessaire de les décrire.

Les systèmes connus à plusieurs composants qui
25 constituent des compositions céramiques piézo-électriques sont tous formés de composants ayant la même structure cristalline. L'invention est basée sur la découverte du fait que la combinaison de zirconate-titanate de plomb ($PbZrO_3 - PbTiO_3$) ayant la structure de la pérovskite avec un ou
30 deux composants de structure cristalline différente améliore le coefficient de couplage électromécanique ou couplage planaire, ainsi que la constante diélectrique.

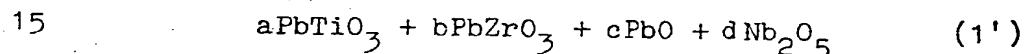
Les compositions céramiques piézo-électriques selon la présente invention sont tout à fait différentes
35 des compositions usuelles et ont pour formule générale



dans laquelle A représente un ou plusieurs éléments bivalents choisis parmi le plomb bivalent (Pb^{II}) le calcium (Ca^{II}), le strontium (Sr^{II}), le baryum (Ba^{II}) et le cadmium (Cd^{II}),

M représente un ou plusieurs éléments pentavalents choisis parmi le niobium (Nb^{V}), le tantale (Ta^{V}), l'antimoine (Sb^{V}) et le bismuth (Bi^{V}) et O, dans les composants AO et M_2O_5 , représente l'oxygène. Dans la formule (1) ci-dessus, les coefficients a, b, c et d représentent les pourcentages molaires des composants associés sous la forme d'une solution solide. Le coefficient a est de 30 à 60 % et le coefficient b de 40 à 70 %, avec $a + b = 1$. Les coefficients c et d des troisième et quatrième composants sont respectivement de 1 à 30 % et de 1 à 15 % du nombre total de moles de titanate de plomb et de zirconate de plomb.

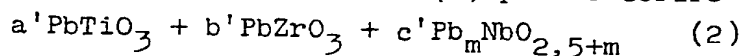
Quand on choisit le plomb (Pb) et le niobium (Nb) respectivement comme éléments "A" et "M", la formule (1) peut être réécrite sous la forme



Les compositions selon la formule (1') sont ainsi constituées, en plus du titanate de plomb (PbTiO_3) et du zirconate de plomb (PbZrO_3) comme composants principaux, d'oxyde de plomb (PbO) et de pentoxyde de niobium (Nb_2O_5) combinés avec les composants principaux. Les composants principaux, titanate de plomb et zirconate de plomb, ont la structure de la pérovskite tandis que le pentoxyde de niobium et l'oxyde de plomb ont une structure différente.

Si le monoxyde de plomb (PbO) et le pentoxyde de niobium (Nb_2O_5) sont combinés l'un à l'autre dans un rapport molaire particulier déterminé, alors on peut considérer que ces deux oxydes forment un unique composant de formule $\text{Pb}_m\text{NbO}_{2,5+m}$ dans laquelle $m = 0,25, 0,50, 0,75, 1,00, 1,25$ ou $1,50$. Par exemple, si $m = 0,5$, on obtient le métaniobate de plomb $\text{Pb}_{0,5}\text{NbO}_3$ ou PbNb_2O_6 qui a la structure du bronze de tungstène et si $m = 1,0$, on obtient le pyroniobate de plomb $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ou $\text{PbNbO}_{3,5}$ qui a la structure du pyrochlore. Ces matières sont connues comme étant des substances ferro-électriques et sont décrites, par exemple, dans "Phase Equilibrium Relations in the Binary System Lead Oxide-Niobium Pentoxide" par R.S. Roth (Journal of Research of National Bureau of Standards, Vol 62, page 27, 1959).

Ainsi, la formule (1) peut s'écrire

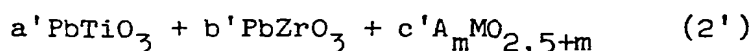


dans laquelle a' , b' , c' sont les pourcentages molaires des composants associés et m a la valeur indiquée ci-dessus. Ces compositions de formule (2) font évidemment partie de l'invention et en constituent une forme particulière. En 5 d'autres termes cette composition selon la formule (2) comprend un système binaire titanate de plomb-zirconate de plomb qui a la structure de la pérovskite et auquel on a ajouté un troisième composant formé d'oxyde de plomb et de pentoxyde de niobium, composant qui a la structure du bronze 10 de tungstène ou du pyrochlore, pour former un système ternaire en solution solide.

On a trouvé que les systèmes ternaires piézo-électriques qui se composent, en pourcentages molaires, de 30 à 60 % de titanate de plomb ($PbTiO_3$), de 25 à 65 % de 15 zirconate de plomb et de 1 à 30 % d'un composé de formule $Pb_mNbO_{2,5+m}$ dans laquelle $m = 0,25, 0,50, 0,75, 1,00, 1,25$ ou 1,50, les trois composants étant sous la forme d'une solution solide, ont des caractéristiques physiques, telles que le coefficient de couplage k_p et la constante diélectrique ϵ , 20 qui sont améliorées de façon inattendue.

On a trouvé aussi que le plomb bivalent (Pb^{II}) qui forme une partie du troisième terme de la formule (2) peut être entièrement ou partiellement remplacé par l'un quelconque des éléments à la valence II choisis parmi le calcium, le 25 strontium, le baryum ou le cadmium qui ont des rayons ioniques sensiblement égaux à ceux du plomb bivalent. De même le niobium pentavalent (Nb^V) peut être remplacé entièrement ou en partie par l'un quelconque des éléments à la valence V choisis parmi le tantale, l'antimoine et le bismuth. De plus, 30 on a trouvé que l'on peut remplacer partiellement le titane ou le zirconium ou les deux à la fois par de l'étain.

Ainsi on peut exprimer les systèmes ternaires selon la présente invention par la formule générale :



dans laquelle A, M et O qui forment le troisième terme ont la même signification que dans les troisième et quatrième termes de la formule (1), m a l'une quelconque des valeurs : 0,25, 0,50, 0,75, 1,00, 1,25 et 1,50 et les coefficients a', b', c' sont respectivement en pourcentage molaire de 30 à 60 % de 25 à 65 % et de 1 à 30 %.

Les substances ferro-électriques mentionnées ci-dessus qui ont la structure du bronze de tungstène ou du pyrochlore peuvent comporter du tantale, de l'antimoine ou d'autres éléments pentavalents à la place du niobium. De telles substances ferro-électriques sont également bien connues. De plus, il est bien connu que les éléments pentavalents niobium, tantale, antimoine, etc. peuvent être utilisés comme additifs dans des compositions céramiques piézo-électriques composées d'un système binaire zirconate de plomb-titanate de plomb. Il faut souligner que les compositions ternaires selon l'invention sont tout à fait différentes de celles formées d'un système binaire zirconate de plomb-titanate de plomb auquel on a ajouté un élément pentavalent niobium, tantale, antimoine ou un composé semblable.

Dans les compositions ternaires qui sont décrites ci-dessus, les proportions de AO et de M_2O_5 qui forment le troisième composant $A_mMO_{2,5+m}$ sont soumises à certaines limites. Cependant, on a trouvé que AO et M_2O_5 peut être convenablement combinés entre eux dans n'importe quelles proportions restant comprises entre certaines limites. Cela conduit aux compositions quaternaires telles que définies par la formule (1).

Les compositions selon la présente invention peuvent être préparées selon divers procédés de fabrication de céramiques connus. Quand les éléments A et M des formules (1) et (2') sont le plomb et le niobium, on utilise de préférence l'oxyde de plomb (PbO), le pentoxyde de niobium Nb_2O_5 , l'oxyde de titane (TiO_2) et la zircone (ZrO_2) tous sous forme assez pure (par exemple chimiquement pure) combinés dans les proportions convenables. Les substances de départ sont mélangées intimement dans un petit broyeur à boulets pendant une heure à une heure et demie. Le mélange obtenu est ensuite calciné dans un four approprié tel qu'un four "Barch" à une température de 880° à $890^\circ C$ et on le maintient à cette température pendant une heure. On pulvérise finement la matière calcinée dans un broyeur à boulets de petit diamètre pendant une heure environ et on mélange ensuite la matière finement pulvérisée avec un liant convenable comme, par exemple, une solution d'alcool polyvinylique à 7 %, à raison d'environ 8 % du poids de matière pulvérisée. On peut presser le mélange obtenu dans un moule convenable sous une pression de 2400 kg/cm^2 pour le façonner à la dimension et à la forme désirées. Les corps ainsi obtenus sont frittés dans un four convenable, par exemple un four "Barch" à une température de 1200 à $1300^\circ C$ selon la composition et on les maintient à cette température de frittage pendant une heure et demie à deux heures.

Pour éviter la vaporisation du plomb contenu dans les matériaux de départ lors de la calcination et du frittage, il est préférable d'opérer dans un creuset de magnésie frittée de pureté élevée et en particulier d'effectuer le frittage dans une atmosphère contenant une quantité suffisante de vapeur de plomb. On procède à une analyse chimique de produits ainsi obtenus afin de vérifier qu'il n'y a pas perte de plomb.

Afin de montrer la valeur de l'invention on prépare, selon la méthode décrite ci-dessus, des disques de céramique ayant un diamètre de 21 à $21,7 \text{ mm}$ selon la composition et une épaisseur de 2 mm . On applique sur les faces opposées de chaque disque un enduit d'argent et on cuit à $700^\circ C$ pour obtenir des électrodes sur les deux faces.

Bien que les pièces de céramique puissent être polarisées électrostatiquement de toute manière souhaitée, on peut les soumettre à des polarisations électrostatiques successives dans trois récipients séparés qui sont remplis d'huile de silicone à différentes températures : on effectue la polarisation d'abord à 200°C pendant 5 minutes dans un premier récipient, ensuite à 100°C pendant 5 minutes dans un second récipient et, enfin, à température ambiante pendant 5 minutes dans un troisième récipient, avec un champ électrique de polarisation de 25 kv/cm. Le temps de polarisation total s'élève à 15 minutes. Ceci permet de réduire le temps pendant lequel le corps en céramique est constamment soumis au champ électrique alors que sa température décroît de sa valeur élevée à la température ambiante. De plus, on a trouvé que, pour chaque ensemble de trois corps en céramique de même composition qui sont polarisés de la manière décrite ci-dessus, les valeurs mesurées des constantes physiques qui sont décrites plus bas ne diffèrent entre elles que de 5 % au plus.

On détermine la constante diélectrique ϵ de chaque corps céramique à partir de la capacité, mesurée en utilisant la méthode bien connue du pont.

Pour déterminer le coefficient de couplage planaire k_p de chaque corps, on détermine, selon la méthode à tension constante connue, la fréquence de résonance f_R et la fréquence d'antirésonance f_A . Le coefficient de couplage k_p en direction radiale du disque est calculé selon la relation

(voir relation page suivante)

$$k_p = \frac{1}{p} \frac{f_A^2 - f_R^2}{f_A^2}$$

dans laquelle

$$p = \frac{2(1 + \sigma^E)}{\eta_1 - [1 - (\sigma^E)^2]}$$

- Des exemples de compositions céramiques piézo-électriques selon la présente invention et différentes caractéristiques physiques sont donnés dans les tableaux I et II.
- 10 Le tableau I donne les proportions des quatre composants PbTiO_3 , PbZrO_3 , AO et M_2O_5 en moles et les températures de calcination et de frittage en °C. Le tableau II donne la masse spécifique en g/cm^3 , les constantes diélectriques ϵ_b et ϵ_a respectivement avant et après la polarisation
- 15 électrostatique, le coefficient de couplage planaire k_p et le facteur de qualité mécanique Q ou Q_m . Dans tous les exemples, on a effectué les préparations selon la méthode décrite précédemment, en partant des matières brutes correspondantes et les constantes diélectriques avant et après la polarisation
- 20 électrostatique de l'échantillon ainsi que le coefficient de couplage k_p ont été mesurés de la manière qui a été aussi décrite précédemment.

(voir tableaux I et II pages suivantes)

T A B L E A U I

Composition des échantillons et températures de traitement

Groupe N°	Exemple N°	Composition					Température de calcina- tion °C	Température de frittage °C
		PbTiO ₃ en mole	PbZrO ₃ en moles	AO en mole	M ₂ O ₅ en mole			
I	1	0,400	0,600	0	0,055 Nb ₂ O ₅		880	1280
	2	0,410	0,590	0	0,055 "		"	"
	3	0,420	0,580	0	0,055 "		"	"
II	4	0,420	0,580	0,030 PbO	0,055 Nb ₂ O ₅		880	1280
	5	0,430	0,570	0,030 "	0,055 "		"	"
	6	0,445	0,555	0,030 "	0,055 "		"	"
III	7	0,420	0,580	0,055 PbO	0,055 Nb ₂ O ₅		880	1280
	8	0,445	0,555	0,055 "	0,055 "		"	"
	9	0,470	0,530	0,055 "	0,055 "		"	"
IV	10	0,445	0,555	0,085 PbO	0,055 Nb ₂ O ₅		880	1280
	11	0,455	0,545	0,085 "	0,055 "		"	"
	12	0,470	0,530	0,085 "	0,055 "		"	"
V	13	0,455	0,545	0,110 PbO	0,055 Nb ₂ O ₅		880	1260
	14	0,470	0,530	0,110 "	0,055 "		"	"
	15	0,480	0,520	0,110 "	0,055 "		"	"
VI	16	0,470	0,530	0,140 PbO	0,055 Nb ₂ O ₅		880	1200
	17	0,490	0,510	0,140 "	0,055 "		"	"
	18	0,510	0,490	0,140 "	0,055 "		"	"
VII	19	0,470	0,530	0,170 PbO	0,055 Nb ₂ O ₅		880	1200
	20	0,490	0,510	0,170 "	0,055 "		"	"
	21	0,510	0,490	0,170 "	0,055 "		"	"

T A B L E A U I (suite)

Composition des échantillons et températures de traitement

Groupe N°	Exemple N°	Composition				Température de calcina- tion °C	Température de frittage °C
		PbTiO ₃ en mole	PbZrO ₃ en mole	AO en mole	M ₂ O ₅ en mole		
VIII	22	0,390	0,610	0,085 PbO	0,085 Nb ₂ O ₅	880	1280
	23	0,410	0,590	0,085 "	0,085 "	"	"
	24	0,435	0,565	0,085 "	0,085 "	"	"
IX	25	0,450	0,550	0,170 PbO	0,085 Nb ₂ O ₅	880	1220
	26	0,460	0,540	0,170 "	0,085 "	"	"
	27	0,470	0,530	0,170 "	0,085 "	"	"
X	28	0,420	0,580	0,055 PbO	0,055 Ta ₂ O ₅	980	1320
	29	0,445	0,555	0,055 "	0,055 "	"	"
	30	0,470	0,530	0,055 "	0,055 "	"	"
XI	31	0,480	0,520	0,110 PbO	0,055 Ta ₂ O ₅	880	1320
	32	0,490	0,510	0,110 "	0,055 "	"	"
	33	0,500	0,500	0,110 "	0,055 "	"	"
XII	34	0,390	0,610	0,085 PbO	0,085 Ta ₂ O ₅	980	1320
	35	0,410	0,590	0,085 "	0,085 "	"	"
	36	0,435	0,565	0,085 "	0,085 "	"	"
XIII	37	0,380	0,620	0,055 CaO	0,055 Nb ₂ O ₅	980	1280
	38	0,400	0,600	0,055 "	0,055 "	"	"
	39	0,420	0,580	0,055 "	0,055 "	"	"
XIV	40	0,400	0,600	0,110 CaO	0,055 Nb ₂ O ₅	880	1250
	41	0,420	0,580	0,110 "	0,055 "	"	"
	42	0,445	0,555	0,110 "	0,055 "	"	"

T A B L E A U I (fin)
Composition des échantillons et températures de traitement

Groupe N°	Exemple N°	Composition				Température de calcina- tion °C	Température de frittage °C
		PbTiO ₃ en mole	PbZrO ₃ en mole	AO en mole	M ₂ O ₅ en mole		
XV	43	0,400	0,600	0,055 SrO	0,055 Nb ₂ O ₅	980	1280
	44	0,420	0,580	0,055 "	0,055 "	"	"
	45	0,445	0,555	0,055 "	0,055 "	"	"
XVI	46	0,390	0,610	0,085 SrO	0,085 Nb ₂ O ₅	980	1280
	47	0,410	0,590	0,085 "	0,085 "	"	"
	48	0,435	0,565	0,085 "	0,085 "	"	"
XVII	49	0,400	0,600	0,055 BaO	0,055 Nb ₂ O ₅	880	1280
	50	0,420	0,580	0,055 "	0,055 "	"	"
	51	0,445	0,555	0,055 "	0,055 "	"	"
XVIII	52	0,445	0,555	0,110 BaO	0,055 Nb ₂ O ₅	880	1270
	53	0,465	0,535	0,110 "	0,055 "	"	"
	54	0,490	0,510	0,110 "	0,055 "	"	"
XIX	55	0,365	0,635	0,085 BaO	0,085 Nb ₂ O ₅	880	1280
	56	0,390	0,610	0,085 "	0,085 "	"	"
	57	0,410	0,590	0,085 "	0,085 "	"	"
XX	58	0,420	0,580	0,055 BaO	0,055 Ta ₂ O ₅	980	1320
	59	0,445	0,555	0,055 "	0,055 "	"	"
	60	0,465	0,535	0,055 "	0,055 "	"	"
XXI	61	0,390	0,610	0,085 BaO	0,085 Ta ₂ O ₅	980	1320
	62	0,410	0,590	0,085 "	0,085 "	"	"
	63	0,435	0,565	0,085 "	0,085 "	"	"
XXII	64	0,465	0,535	0,110 PbO	0,055 Sb ₂ O ₅	880	1230
	65	0,490	0,610	0,110 "	0,055 "	"	"
	66	0,510	0,490	0,110 "	0,055 "	"	"

T A B L E A U II

Caractéristiques physiques des compositions

Groupe N°	Exemple N°	Masse volumique	Constante di- électrique		Coefficient de couplage planaire k_p	Facteur de qualité mécanique Q_M
			Avant polarisation ϵ_b	Après polarisation ϵ_a		
I	1	7,6	1020	910	0,525	43
	2	7,6	1100	1320	0,540	41
	3	7,6	1230	1480	0,515	39
II	4	7,7	1420	1430	0,605	90
	5	7,7	1540	2090	0,635	82
	6	7,7	1460	1870	0,560	84
III	7	7,6	1100	1040	0,550	106
	8	7,6	1850	2280	0,630	82
	9	7,6	1760	2020	0,570	94
IV	10	7,7	1410	1530	0,580	86
	11	7,7	1550	2410	0,660	75
	12	7,7	1400	2130	0,635	81
V	13	7,7	1360	1160	0,585	92
	14	7,8	1490	1770	0,640	71
	15	7,7	1490	1970	0,635	76
VI	16	7,7	1310	1230	0,560	96
	17	7,8	1280	1790	0,600	100
	18	7,8	1450	1370	0,500	142
VII	19	7,8	1060	935	0,540	93
	20	7,8	1230	1470	0,545	96
	21	7,8	1010	1030	0,540	120
VIII	22	7,6	1020	960	0,345	158
	23	7,6	1050	1310	0,380	120
	24	7,6	940	1000	0,360	115
IX	25	7,5	1180	1120	0,435	123
	26	7,6	1310	1420	0,470	111
	27	7,4	1240	1440	0,440	120
X	28	7,5	1160	1160	0,440	100
	29	7,5	1320	1670	0,505	88
	30	7,5	1250	1470	0,455	106
XI	31	7,8	1550	1740	0,575	82
	32	7,8	1530	1930	0,585	84
	33	7,8	1480	1770	0,550	95

T A B L E A U II (suite et fin)
Caractéristiques physiques des compositions

Groupe N°	Exemple N°	Masse volumique	Constante diélectrique		Coefficient de couplage planaire k_p	Facteur de qualité mécanique Q_M
			Avant polarisation ϵ_b	Après polarisation ϵ_a		
XII	34	7,4	945	830	0,275	144
	35	7,5	1040	1020	0,350	102
	36	7,6	1080	1230	0,320	110
XIII	37	7,5	1740	1650	0,440	114
	38	7,5	1810	2580	0,545	88
	39	7,5	1850	2380	0,510	121
XIV	40	7,4	3200	3140	0,560	79
	41	7,3	3050	3500	0,590	85
	42	7,3	2660	2940	0,550	159
XV	43	7,2	1850	2450	0,540	73
	44	7,4	1850	2680	0,580	63
	45	7,3	2240	3250	0,545	77
XVI	46	7,1	3670	3950	0,190	-
	47	7,1	3370	3460	0,220	-
	48	7,2	2800	2790	0,320	91
XVII	49	7,6	1300	1250	0,500	110
	50	7,6	1530	1660	0,545	90
	51	7,5	1640	2450	0,560	80
XVIII	52	7,6	2980	2940	0,600	90
	53	7,6	2320	3150	0,630	80
	54	7,6	1970	2450	0,570	105
XIX	55	7,5	-	2500	0,230	-
	56	7,5	-	2940	0,310	59
	57	7,3	-	2460	0,350	70
XX	58	7,7	2020	2190	0,470	79
	59	7,7	2050	2770	0,510	71
	60	7,7	1940	2430	0,500	92
XXI	61	7,8	2780	2670	0,180	-
	62	7,8	2800	2820	0,220	-
	63	7,8	2530	2680	0,280	-
XXII	64	7,6	1150	1000	0,460	113
	65	7,7	1190	1300	0,500	108
	66	7,7	997	1020	0,440	130

Dans les tableaux I et II on a donné le groupe I seulement à titre comparatif. Il correspond aux compositions connues formées du système binaire zirconate de plomb-titanate de plomb auquel on a ajouté du pentoxyde de niobium (Nb_2O_5),
5 les autres groupes correspondant aux compositions selon l'invention. Dans le tableau II on voit que les compositions selon la présente invention ont des coefficients de couplage et des constantes diélectriques assez améliorées par rapport à ceux du groupe I.

10 Plus particulièrement, les compositions témoins du groupe I comprennent 0,055 mole de Nb_2O_5 par rapport au total des proportions de $PbTiO_3$ et $PbZrO_3$, proportions qui peuvent être différentes mais dont le total reste maintenu à une mole. Le coefficient de couplage k_p a une valeur
15 maximum, dans le groupe I, pour une composition contenant 0,41 atome-gramme de titane. Les exemples 1 et 3 illustrent les compositions et les constantes physiques de part et d'autre de la composition qui donne le coefficient de couplage k_p maximum.

20 Les compositions du groupe II comprennent 0,055 mole de Nb_2O_5 et 0,03 mole de PbO par rapport au total des proportions de $PbTiO_3$ et $PbZrO_3$, proportions qui peuvent être différentes mais dont le total reste maintenu à une mole. Pour le groupe II, le coefficient de cou-
25 plage k_p a une valeur maximum de 0,635 pour 0,43 atome-gramme de titane et les coefficients de couplage et les constantes diélectriques sont assez supérieurs à ceux des compositions du groupe I.

Le groupe III diffère beaucoup du groupe II
30 par le fait qu'il comprend 0,055 mole de PbO au lieu de 0,030 mole. Le groupe III a des coefficients de couplage sensiblement égaux à ceux du groupe II mais des constantes diélectriques ϵ_a un peu plus élevées.

Dans le groupe IV, il faut noter que c'est dans
35 l'exemple 11 que l'on trouve les valeurs maximales du coefficient de couplage k_p et de la constante diélectrique ϵ_a , mesurés pour les groupes I à VII. Le composant PbO combiné avec Nb_2O_5 peut être représenté par la formule $Pb_{0,75}Nb_{0,25}O_3$, ce qui correspond à $m = 0,75$ selon la formule (2), c'est-à-dire

que l'on peut considérer que les deux composants sont combinés l'un avec l'autre dans le rapport molaire de 3 à 2 pour former un seul composant. Par suite, le groupe IV correspond à la composition ternaire selon la

5 présente invention.

De même, le groupe V comprend le troisième composant $\text{PbNbO}_{3,7}$ ou $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ qui a la structure du pyrochlore considéré comme formé de PbO et de Nb_2O_5 . Les compositions du groupe V ont été frittées à 1260°C , température inférieure

10 de 20°C à la température de frittage des compositions des groupes I à IV.

De même, les températures de frittage des compositions des groupes VI et VII sont inférieures à celle du groupe V.

15 Dans les groupes XIII à XXI, le composant A0 provient du carbonate correspondant, tandis que le trioxyde d'étain est utilisé comme l'une des matières de départ dans le groupe XXII.

La figure 1 représente la relation entre le pourcentage molaire d'oxyde de plomb (PbO) formant le troisième terme de la formule (1'), pourcentage qui est porté en abscisses, et la valeur maximum du coefficient de couplage planaire mesuré dans les essais pour chacun des groupes I à VII ainsi que la constante diélectrique ϵ_a , qui sont portés en ordonnées. Les essais ont été réalisés avec 0,055 mole de pentoxyde de niobium (Nb_2O_5). Le coefficient de couplage k_p présente un maximum pour 0,09 mole de PbO . La constante diélectrique ϵ_a varie de façon semblable en fonction de la quantité de PbO . Tout changement dans la quantité de Nb_2O_5 modifie évidemment les courbes de la figure 1.

La figure 2 représente un autre aspect des résultats des essais qui ont été décrits ci-dessus. On porte en abscisses le nombre de moles de PbO et en ordonnées le nombre de moles de $PbTiO_3$ qui correspondent à la composition qui pour chaque groupe donne la valeur maximum de coefficient de couplage planaire k_p . Sur la figure 2 on peut voir qu'il y a sensiblement une relation linéaire entre les quantités des deux composants. Cela signifie que quand on veut avoir un coefficient de couplage maximum, une variation du pourcentage de plomb doit être accompagnée d'une variation du pourcentage de titane.

Les figures 1 et 2 se rapportent au plomb et au titane mais il doit être entendu qu'elles sont tout aussi valables dans le cas d'éléments équivalents tels que le calcium et le tantale.

Comme le montre la figure 3, les compositions céramiques piézo-électriques ternaires selon l'invention sont formées essentiellement d'une matière située dans la zone hachurée D E F G H I. Dans cette zone les compositions qui comprennent 10 % en moles de $Pb_mNb_{2,5+m}O_{2,5+m}$ ou de son équivalent ont à la fois des coefficients de couplage planaire et des constantes diélectriques particulièrement élevés.

On a trouvé qu'il était préférable que les présentes compositions ternaires soient formées, en pourcentages molaires, de 30 à 50 % de titanate de plomb ($PbTiO_3$), de 40 à 60 % de zirconate de plomb ($PbZrO_3$) et de 3 à 15 % d'un troisième composant de formule $A_mMO_{2,5+m}$ dans laquelle A, M, O et m ont les significations qui ont été données précédemment. On a également trouvé qu'il était préférable

70 01202

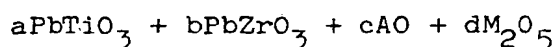
18

2074648

que les compositions quaternaires soient formées, en pourcentages molaires, de 40 à 50 % de titanate de plomb (PbTiO_3) de 50 à 60 % de zirconate de plomb (PbZrO_3), de 2,5 à 20 % d'un troisième composant (AO) et de 2,5 à 10 % d'un quatrième composant (M_2O_5).

R E V E N D I C A T I O N S

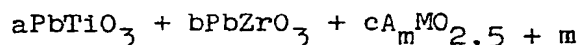
- 1.- Composition céramique piézo-électrique formée
d'un système quaternaire en solution solide qui a pour
5 formule générale



- dans laquelle A représente un ou plusieurs éléments bivalents
10 choisis parmi le plomb bivalent (Pb^{II}), le calcium (Ca^{II}),
le strontium (Sr^{II}), le baryum (Ba^{II}) et le cadmium (Cd^{II}),
M représente un ou plusieurs éléments pentavalents choisis
parmi le niobium (Nb^{V}), le tantale (Ta^{V}), l'antimoine (Sb^{V})
et le bismuth (Bi^{V}), O représente l'oxygène et les coefficients
15 a, b, c et d sont respectivement, en pourcentages molaires,
de 30 à 60 %, de 40 à 70 %, de 1 à 30 % et de 1 à 15 %,
avec $a + b = 100$ % (c'est-à-dire que c et d sont rapportés
au nombre total de moles du titanate de plomb et du
zirconate de plomb).

- 20 2.- Composition céramique piézo-électrique selon
la revendication 1, caractérisée en ce que les coefficients
a, b, c et d sont respectivement, en pourcentages molaires,
de 40 à 50 %, de 50 à 60 %, de 2,5 à 20 % et de 2,5 à 10 %.

- 3.- Composition céramique piézo-électrique formée
25 d'un système ternaire en solution solide qui a pour formule
générale



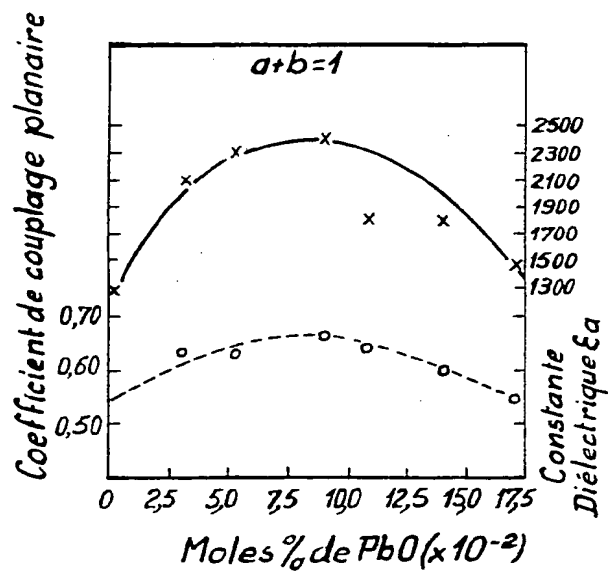
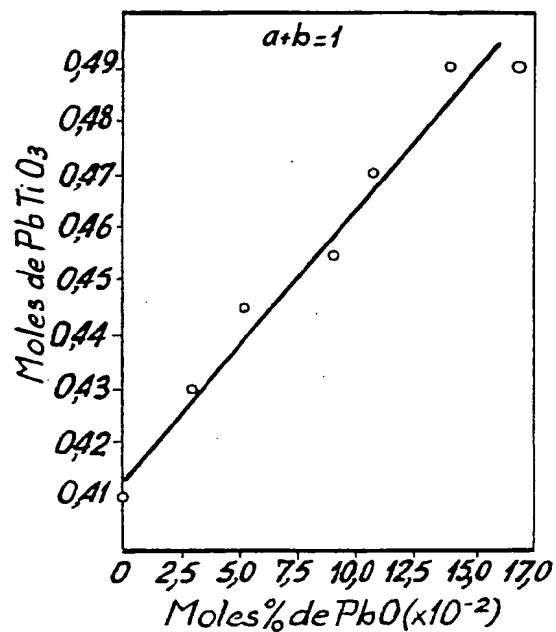
- 30 dans laquelle A représente une ou plusieurs éléments bivalents
choisis parmi le plomb (Pb^{II}), le calcium (Ca^{II}), le
strontium (Sr^{II}), le baryum (Ba^{II}) et le cadmium (Cd^{II}), M
représente un ou plusieurs éléments pentavalents choisis parmi
le niobium (Nb^{V}), le tantale (Ta^{V}), l'antimoine (Sb^{V}) et
35 le bismuth (Bi^{V}), m a pour valeur 0,25, 0,50, 0,75, 1,00,
1,25 ou 1,50 et a, b et c sont respectivement, en
pourcentages molaires, de 30 à 60 %, de 25 à 65 % et de
1 à 30 %.

- 4.- Composition céramique piézo-électrique selon
40 la revendication 3, caractérisée en ce que les coefficients

a, b et c sont, en pourcentages molaires, de 30 à 50 %, de 40 à 60 % et de 3 à 30 %.

5.- Composition céramique piézo-électrique selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'un au moins des 5 éléments titane et zirconium est remplacé en partie par de l'étain.

6.- Composition céramique piézo-électrique selon la revendication 3, caractérisée en ce que l'un au moins des éléments titane et zirconium est remplacé en partie par de 10 l'étain.

Fig.1*Fig.2*
 $A_m MO_{2,5+m}$
Fig.3